

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09D 133/00		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/53687
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 2000 (14.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01931		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, JP, KR, MX, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 6. März 2000 (06.03.00)			
(30) Prioritätsdaten: 199 09 877.8 6. März 1999 (06.03.99) DE		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BETZ, Peter [DE/DE]; Am Roggenkamp 172, D-48165 Münster (DE). STUBBE, Wilfried [DE/DE]; Niendamm 6, D-48268 Greven (DE). HINTZE-BRÜNING, Horst [DE/DE]; Thomas-Mann-Weg 9, D-48165 Münster (DE).			
(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D-40878 Ratingen (DE).			
(54) Title: SOL-GEL COATINGS FOR SINGLE-LAYER OR MULTI-LAYER VARNISHES			
(54) Bezeichnung: SOL-GEL-ÜBERZUG FÜR EINSCHICHTIGE ODER MEHRSCICHTIGE LACKIERUNGEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a sol-gel coating material containing (A) an acrylate copolymer solution containing at least one acrylate copolymer (A1); (B) a parent varnish which can be prepared by hydrolysis and condensation of at least one hydrolysable silane (B1) of the general formula (I) SiR_4, in which the variable R = hydrolysable groups, hydroxy groups and non-hydrolysable groups, subject to the condition that there should be at least one, preferably two, hydrolysable groups; and (C) a sol which can be prepared by hydrolysis, condensation and complexing of at least one hydrolysable silane (B1) of the general formula (I) and at least one hydrolysable metal compound (C1) of the general formula (II) MR_n, in which the variables and the index have the following meanings: M = aluminium, titanium or zirconium; R = hydrolysable groups, hydroxy groups and non-hydrolysable groups, subject to the condition that there should be at least one, preferably two, hydrolysable groups; and n = 3 or 4.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Sol-Gel-Beschichtungsstoff, enthaltend (A) eine Acrylatcopolymerisatlösung, enthaltend mindestens ein Acrylatcopolymerisat (A1); (B) einen Stammlack, herstellbar durch Hydrolyse und Kondensation mindestens eines hydrolysierbaren Silans (B1) der allgemeinen Formel (I) SiR_4 (I), worin die Variable R die folgende Bedeutung hat: R = hydrolysierbare Gruppen, Hydroxygruppen und nicht hydrolysierbare Gruppen, mit der Massgabe, dass mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, hydrolysierbare Gruppe(n) vorhanden ist oder sind; und (C) ein Sol, herstellbar durch Hydrolyse, Kondensation und Komplexierung mindestens eines hydrolysierbaren Silans (B1) der allgemeinen Formel (I) und mindestens einer hydrolysierbaren Metallverbindung (C1) der allgemeinen Formel (II) MR_n (II), worin die Variablen und der Index die folgende Bedeutung haben: M = Aluminium, Titan oder Zirkonium, R = hydrolysierbare Gruppen, Hydroxygruppen und nicht hydrolysierbare Gruppen, mit der Massgabe, dass mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, hydrolysierbare Gruppe(n) vorhanden ist oder sind, und n = 3 oder 4.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Sol-Gel-Überzug für einschichtige oder mehrschichtige Lackierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Sol-Gel-Beschichtungsstoff zur Herstellung von Sol-Gel-Überzügen auf einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein neues
5 Verfahren zur Herstellung von lackierten Substraten, insbesondere von lackierten Automobilkarosserien, bei dem die Substrate zunächst mit einer Mehrschichtlackierung versehen werden, wonach hierauf ein Sol-Gel-Beschichtungsstoff aufgetragen und ausgehärtet wird.

10

Automobilkarosserien sind größtenteils mit einem mehrschichtigen Lackaufbau versehen. Als letzte Überzugsschicht werden häufig Klarlacke aufgetragen. Hierfür kommen die üblichen und bekannten Einkomponenten (1K)-, Zweikomponenten (2K)-, Mehrkomponenten (3K, 4K)- Pulver- oder Pulverslurry-
15 Klarlacke oder UV-härtbare Klarlacke in Betracht.

Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke werden beispielsweise in den Patentschriften US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213,
20 EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071, EP-A-0 594 142, EP-A-0 604 992, WO 94/22969, EP-A-0 596 460 oder WO 92/22615 beschrieben werden.

Pulverklarlacke sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-A-42 22 194 oder der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG,
25 „Pulverlacke“, 1990 bekannt.

Bei Pulverslurry-Lacken handelt es sich um Pulverlacke in Form wäßriger Dispersionen. Derartige Slurries sind beispielsweise in der US Patentschrift US-A-4,268,542 und den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 18 392.4 und

DE-A-196 13 547 und der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A-198 14 471.7 beschrieben.

UV-härtbare Klarlacke gehen beispielsweise aus den Patentschriften EP-A-0 540
5 884, EP-A-0 568 967 oder US-A-4,675,234 hervor.

Jeder dieser Klarlacke weist seine spezifischen Stärken und Schwächen auf. So erhält man mit Hilfe dieser Klarlacke Mehrschichtlackierungen, die den optischen Anforderungen genügen. Indes sind die kratzfesten Einkomponenten(1K)-
10 Klarlacke manchmal nicht genügend witterungsbeständig, wogegen die witterungsbeständigen Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke oftmals nicht genügend kratzfest sind. Manche Einkomponenten(1K)-Klarlacke sind zwar kratzfest und witterungsstabil, weisen aber in Kombination mit häufig angewandten Wasserbasislacken Oberflächenstörungen wie Schrumpf
15 (wrinkling) auf.

Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke und UV-härtbare Klarlacke dagegen weisen eine nicht völlig befriedigende Zwischenschichthaftung auf, ohne daß die Probleme der Kratzfestigkeit oder der Etchbeständigkeit völlig gelöst wären.

20

In neuerer Zeit wurden sogenannte Sol-Gel-Klarlacke auf Basis von siloxanhaltigen Lackformulierungen entwickelt, die durch Hydrolyse und Kondensation von Silanverbindungen erhalten werden. Diese Lacke, die als Überzugsmittel für Beschichtungen von Kunststoffen verwendet werden, werden
25 beispielsweise in den deutschen Patentschriften DE-A-43 03 570, 34 07 087, 40 11 045, 40 25 215, 38 28 098, 40 20 316 oder 41 22 743 beschrieben.

Sol-Gel-Klarlacke verleihen Kunststoff-Substraten wie z. B. Brillengläsern oder Motorradhelm-Visieren eine sehr gute Kratzfestigkeit. Diese Kratzfestigkeit wird
30 von den bekannten OEM (Original Equipment Manufacturing)-Klarlacken, die

üblicherweise bei der Erstlackierung von Fahrzeugen verwendet werden, nicht erreicht. Seitens der Automobilindustrie wird nun die Anforderung gestellt, diese verbesserte Kratzfestigkeit auch auf die bei der Lackierung von Automobilen verwendeten Klarlackschichten zu übertragen.

5

Der Ersatz der üblicherweise in der Automobillackierung eingesetzten OEM-Klarlacke oder OEM-Pulverslurry-Klarlacke durch Sol-Gel-Klarlacke ist indes nicht ohne weiteres möglich, weil sie hierfür z. B. zu spröde sind oder weil bei dem Versuch, sie an die OEM-Anforderungen anzupassen, häufig nur schlechte
10 optische Eigenschaften (Appearance) erzielt werden. Vor allem sind die Sol-Gel-Klarlacke zu teuer. Der ökonomisch günstigere Einsatz der Sol-Gel-Klarlacke als zusätzliche Überzugsschicht über die bisher verwendeten Klarlacke bzw. Pulverslurry-Klarlacke ergibt Haftungsprobleme zwischen dem Klarlack und der Sol-Gel-Schicht, die insbesondere nach Steinschlag und bei Belastung durch
15 Schwitzwasser auftreten.

Diese Probleme können dadurch gelöst werden, daß man die Klarlackschicht, welche mit dem Sol-Gel-Klarlack überzogen werden soll, nur teilweise aushärtet, so daß der Sol-Gel-Überzug bei dem gemeinsamen Aushärten gewissermaßen
20 chemisch auf der Klarlackschicht verankert werden kann. Indes erfordert dieses Vorgehen, daß in ein und derselben Lackierlinie die Klarlackschichten auf Automobilkarosserien, die überschichtet werden sollen, bei einer anderen Temperatur ausgehärtet werden müssen, als die Klarlackschichten der anderen Automobilkarosserien, die nicht überschichtet werden sollen. Die Anwendung
25 unterschiedliche Härtungsbedingungen in einer Lackierlinie stellt einen wesentlichen Nachteil dar. Dieser Nachteil liegt noch schwerer, weil die zweite Klarlackschicht für ihre Aushärtung eine lange Ofentrocknungszeit erfordert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen Sol-Gel-
30 Beschichtungsstoff bereitzustellen, welcher es gestattet die vorteilhaften

Eigenschaften der Sol-Gel-Überzüge mit den vorteilhaften Eigenschaften der bekannten einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen, insbesondere der mehrschichtigen Lackierungen für die Automobilerstlackierung, zu kombinieren, ohne daß dabei von den üblicherweise angewandten Lackierverfahren, insbesondere dem Naß-in-naß-Verfahren bei der Automobilerstlackierung, abgewichen werden muß. Mit anderen Worten soll es der neue Sol-Gel-Beschichtungsstoff gestatten, nachträglich in kurzer Zeit einen kratzfesten Überzug auf fertige, bereits ausgehärtete Lackierungen aufzubringen, ohne daß hierbei Haftungsprobleme auftreten.

10

Demgemäß wurde der neue Sol-Gel-Beschichtungsstoff gefunden, enthaltend

(A) eine Acrylatcopolymerisatlösung, enthaltend mindestens ein Acrylatcopolymerisat (A1), herstellbar durch Copolymerisation mindestens der folgenden Monomeren:

15

a1) mindestens ein im wesentlichen säuregruppenfreier (Meth)acrylsäureester,

20

a2) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen säuregruppenfrei ist, und

25

a3) mindestens ein mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragendes ethylenisch ungesättigtes Monomer;

30

(B) einen freien Stammlack, herstellbar durch Hydrolyse und Kondensation mindestens eines hydrolysierbaren Silans (B1) der allgemeinen Formel I



worin die Variable R die folgende Bedeutung hat:

5

R = hydrolysierbare Gruppen, Hydroxygruppen und nicht hydrolysierbare Gruppen, mit der Maßgabe, daß mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, hydrolysierbare Gruppe(n) vorhanden ist oder sind;

10

und

(C) ein Sol, herstellbar durch Hydrolyse, Kondensation und Komplexierung mindestens eines hydrolysierbaren Silans (B1) der allgemeinen Formel I und mindestens einer hydrolysierbaren Metallverbindung (C1) der allgemeinen Formel II

15



20

worin die Variablen und der Index die folgende Bedeutung haben:

M = Aluminium, Titan oder Zirkonium,

25

R = hydrolysierbare Gruppen, Hydroxygruppen und nicht hydrolysierbare Gruppen, mit der Maßgabe, daß mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, hydrolysierbare Gruppe(n) vorhanden ist oder sind, und

n = 3 oder 4.

30

Im folgenden wird der neue Sol-Gel-Beschichtungsstoff als „erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff“ bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Überzügen auf
5 einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen durch

- (i) Applikation einer einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierung auf einem gegebenenfalls grundierten Substrat,
- 10 (ii) Applikation eines Sol-Gel-Beschichtungsstoffs auf der einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierung und

- (iii) Aushärten des Sol-Gel-Beschichtungsstoffs,
- 15 gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man hierbei einen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff verwendet.

In folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Überzügen auf einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen der Kürze halber als
20 „erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

Des weiteren wurden neue Sol-Gel-Überzüge gefunden, welche aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen herstellbar sind und im folgenden als „erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzüge“ bezeichnet werden.

25

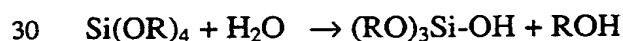
Nicht zuletzt wurden neue Substrate gefunden, welche mindestens einen erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzug aufweisen und im folgenden als „erfindungsgemäße Substrate“ bezeichnet werden.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs und des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte. Insbesondere war es
5 überraschend, daß der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ohne Probleme auf den fertigen, ausgehärteten Lackierungen haftet, ohne daß es bei Steinschlag oder nach der Belastung im Schwitzwasser, d. h. eine zehntätige Belastung der Schichten in einer Atmosphäre von 40 °C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit, zu Ablösungen oder Rissen kommt. Auch die optischen Eigenschaften der mit den
10 erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzügen versehenen Lackierungen genügen allen Ansprüchen.

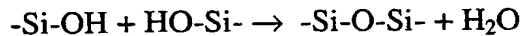
Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff handelt es sich um eine siloxanhaltige Lackformulierung, die durch Umsetzung von hydrolysierbaren
15 Siliciumverbindungen mit Wasser oder Wasser abspaltenden Mitteln hergestellt werden kann und die zur Verbesserung bestimmter Eigenschaften organische Bestandteile enthält. Eine allgemeine Beschreibung von solchen Systemen findet sich beispielsweise in dem Artikel von Bruce M. Novak, „Hybrid Nanocomposite Materials-Between Inorganic Glasses and Organic Polymers“, in Advanced
20 Materials, 1993, 5, Nr.6, S. 422-433, oder in dem Vortrag von R. Kasemann, H. Schmidt, 15. International Conference, International Centre for Coatings Technology, Paper 7, „Coatings for mechanical and chemical protection based on organic-inorganic Sol-Gel Nanocomposites“, 1993.

25 Die Basisreaktionen finden in einem Sol-Gel-Prozeß statt, bei dem Tetraorthosilikate gegebenenfalls in Gegenwart eines Co-Lösemittels hydrolysiert und kondensiert werden:

Hydrolyse:



Kondensation:



5

wobei R eine Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl sein kann. Häufig werden Tetramethylorthosilikat (TMOS) oder Tetraethylorthosilikat (TEOS) eingesetzt. Zur Katalyse der Reaktionen werden Säuren, Basen oder Fluoridionen eingesetzt.

- 10 Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff handelt es sich demnach um siloxanhaltige Strukturen, die mit organischen Bestandteilen modifiziert sind (Ormocer® = Organically Modified Ceramic).

- Der erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzug wird durch gezielte Hydrolyse und
15 Kondensation von Kieselsäureestern und von Metallalkoholaten hergestellt. Spezielle Eigenschaften erhält er durch den Einbau organisch modifizierter Kieselsäurederivate in das silicatische Netzwerk. Sie erlauben den Aufbau eines organischen Polymernetzwerks zusätzlich zum anorganischen Grundgerüst, wenn organische Reste vorzugsweise mit olefinisch ungesättigten Gruppen und/ oder
20 Epoxidgruppen eingesetzt werden.

Die Modifizierung kann z. B. dadurch erfolgen, daß während der Hydrolyse und Kondensation der Ausgangsprodukte oder im Sol ein fertiges organisches Polymer anwesend ist.

25

Der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff besteht aus den drei wesentlichen Komponenten (A), (B) und (C).

Bei der Komponente (A) handelt es sich um eine Acrylatcopolymerisatlösung.

- 30 Vorzugsweise ist diese frei von aromatischen Lösemitteln.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „frei von aromatischen Lösemitteln“ oder „aromatenfrei“ hier und im folgenden, daß der Gehalt an aromatischen Lösemitteln oder aromatischen Verbindungen in einer
5 Lösung <1 Gew.-%, vorzugsweise <0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt <0,2 Gew.-% beträgt und insbesondere unterhalb der gaschromatographischen Nachweisgrenze liegt.

Die erfindungsgemäß zu verwendende Acrylatcopolymerisationslösung (A) enthält
10 mindestens ein Acrylatcopolymerisat (A1), welches durch die Copolymerisation der nachstehend genannten Monomere (a1), (a2) und (a3) sowie gegebenenfalls weiterer Monomere (a4), (a5) und/oder (a6) hergestellt wird, wobei (a1), (a2) und (a3) sowie gegebenenfalls (a4), (a5) und (a6) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Acrylatcopolymerisat (A1) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl
15 und das gewünschte Molekulargewicht aufweist. Vorzugsweise weisen die Acrylatcopolymerisate (A1) eine Hydroxylzahl von 40 bis 240, besonders bevorzugt 60 bis 210 und insbesondere 100 bis 200, eine Säurezahl von 5 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 60 und insbesondere 20 bis 40, Glasübergangstemperaturen von -35 bis +85°C und zahlenmittlere
20 Molekulargewichte M_n von 1.000 bis 300.000 auf.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann als Monomer (a1) jeder mit (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbare (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im
25 Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -
30 oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und

Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht M_n von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate; verwendet werden. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

Als Monomere (a2) können mit (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbare und von (a5) verschiedene, ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, welche sich von einem Alkylenglykol ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie

Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether; verwendet werden. Hinsichtlich dieser höherfunktionellen Monomeren (a2) gilt das für die höherfunktionellen Monomeren (a1) Gesagte sinngemäß. Der Anteil an Trimethylolpropanmonoallylether beträgt üblicherweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (a1) bis (a6). Daneben ist es aber auch möglich, 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren, Trimethylolpropanmonoallylether zum fertigen Polyacrylatharz zuzusetzen. Die olefinisch ungesättigten Polyole, wie insbesondere Trimethylolpropanmonoallylether, können als alleinige hydroxylgruppenhaltige Monomere, insbesondere aber anteilmäßig in Kombination mit anderen der genannten hydroxylgruppenhaltigen Monomeren, eingesetzt werden.

15

Als Monomer (a3) kann jedes mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende, mit (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren verwendet werden. Als Komponente (a3) werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente (a3) verwendet werden. Als Komponente (a3) kommen desweiteren Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester in Betracht.

25

Als Monomere (a4) können ein oder mehrere Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül eingesetzt werden. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentri-mer, Propylentetra-mer und Diisobutyl- en. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

Als Monomer (a5) wird das Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül eingesetzt. Glycidylester stark verzweigter Monocarbonsäuren sind unter dem Handelsnamen "Cardura" erhältlich. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a5) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versatricsäure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen "Cardura E10" im Handel erhältlich.

Als Monomere (a6) können alle mit (a1), (a2), (a3), (a4) und (a5) copolymerisierbaren, von (a1), (a2), (a3) und (a4) verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomere oder Gemische aus solchen Monomeren verwendet werden. Als Komponente (a6) kommen

5

- Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien;
- 10 - (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl -, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl- und/oder N,N-Cyclohexyl-methyl-(meth)acrylsäureamid;
- 15 - Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;
- vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, und/oder Vinyltoluol;
- 20 - Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;
- Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder
- 25

30

- Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure;

15 in Betracht.

Vorzugsweise werden vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Styrol, eingesetzt.

20 Die Art und Menge der Komponenten (a1) bis (a6) wird so ausgewählt, daß das Polyacrylatharz (A1) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und Glasübergangstemperatur aufweist. Besonders bevorzugt eingesetzte Acrylatharze werden erhalten durch Polymerisation von

25 (a1) 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, der Komponente (a1),

(a2) 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, der Komponente (a2),

(a3) 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 8 Gew.-%, der Komponente (a3),

30

(a4) 0 bis 25 Gew.-% der Komponente (a4),

(a5) 0 bis 25 Gew.-% der Komponente (a5) und

5 (a6) 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, der Komponente (a6),

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a1) bis (a6) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

10 Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Acrylatcopolymerisate (A1) erfolgt in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch, welches vorzugsweise frei ist von aromatischen Lösungsmitteln, und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators. Als Polymerisationsinitiatoren werden die für die Herstellung von Acrylatcopolymerisaten üblichen
15 Polymerisationsinitiatoren eingesetzt.

Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende Initiatoren, wie z.B. tert.-Butylperoxyethylhexanoat, Benzoylperoxid, Di-tert.-Amylperoxid, Azobisisobutyronitril und tert.-Butylperbenzoat genannt. Die
20 Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt.

Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 200
25 °C, vorzugsweise 110 bis 180 °C, durchgeführt.

Bevorzugt werden als Lösemittel Ethoxyethylpropionat und Isopropoxypropanol eingesetzt.

Bevorzugt wird das Acrylatcopolymerisat (A1) nach einem Zweistufenverfahren hergestellt, da so die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe eine bessere Verarbeitbarkeit aufweisen. Bevorzugt werden daher Acrylatcopolymerisate (A1) eingesetzt, die erhältlich sind, indem

5

1. ein Gemisch aus den Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a4), (a5) und/oder (a6) oder ein Gemisch aus Teilen der Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a4), (a5) und/oder (a6) in einem organischen Lösemittel polymerisiert wird und

10

2. nachdem mindestens 60 Gew.-% des aus (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a4) (a5) und/oder (a6) bestehenden Gemisches zugegeben worden sind, das Monomer (a3) und der gegebenenfalls vorhandene Rest der Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a4), (a5) und/oder

15

(a6) zugegeben wird oder werden und weiter polymerisiert wird.

Daneben ist es aber auch möglich, die Monomeren (a4) und/oder (a5) zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels vorzulegen und die restlichen Monomeren zuzudosieren. Außerdem können auch die Monomeren (a4) und/oder

20

(a5) nur teilweise zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels in die Vorlage gegeben werden und der Rest dieser Monomeren, wie oben beschrieben, zugegeben werden. Bevorzugt werden beispielsweise mindestens 20 Gew.-% des Lösemittels und ca. 10 Gew.-% der Monomeren (a4) und (a5) sowie gegebenenfalls Teilen der Monomeren (a1) und (a6) vorgelegt.

25

Bevorzugt ist außerdem die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Acrylatpolymerisate (A1) durch ein Zweistufenverfahren, bei dem die erste Stufe 1 bis 8 Stunden, vorzugsweise 1,5 bis 4 Stunden, dauert und die Zugabe der Mischung aus (a3) und dem gegebenenfalls vorhandenen Rest der Monomeren

30

(a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a4), (a5) und (a6) innerhalb von 20 bis 120

Minuten, vorzugsweise innerhalb von 30 bis 90 Minuten, erfolgt. Nach Beendigung der Zugabe der Mischung aus (a3) und dem gegebenenfalls vorhandenen Rest der Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a4), (a5) und (a6) wird so lange weiter polymerisiert, bis alle eingesetzten Monomeren im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. Hierbei kann sich die zweite Stufe unmittelbar der ersten anschließen. Indes kann mit der zweiten Stufe erst nach einer gewissen Zeit, beispielsweise nach 10 min bis 10 Stunden, begonnen werden.

- 10 Die Menge und Zugabegeschwindigkeit des Initiators wird vorzugsweise so gewählt, daß ein Acrylatcopolymerisat (A1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 1000 bis 30.000 Dalton erhalten wird. Es ist bevorzugt, daß mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 1 bis 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein
- 15 Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1,5
- 20 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. "Im wesentlichen vollständig umgesetzt" soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer Restmonomergehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das
- 25 Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

Bevorzugt werden die Monomeren zur Herstellung der Acrylatcopolymerisate (A1) bei einem nicht allzu hohen Polymerisationsfestkörper, bevorzugt bei einem Polymerisationsfestkörper von 80 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, polymerisiert und anschließend die Lösemittel teilweise destillativ entfernt, so

30

daß die entstehenden Acrylatcopolymerisatlösungen (A) einen Festkörpergehalt von bevorzugt 100 bis 60 Gew.-% aufweisen.

5 Für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff wird der Festkörpergehalt der Acrylatcopolymerisatlösungen (A) mit mindestens einem aromatenfreien Lösemittel auf unter 60 Gew.-%, vorzugsweise unter 40 Gew.-% und insbesondere unter 30 Gew.-% eingestellt.

Beispiel geeigneter Lösemittel sind Ethoxyethylpropionat und Butylglykol.

10

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendende Acrylatcopolymerisate (A1) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten Methoden der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Copolymerisation unter Normaldruck oder Überdruck in
15 Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren oder Taylorreaktoren.

Beispiele geeigneter Copolymerisationsverfahren werden in den Patentschriften DE-A-197 09 465, DE-C-197 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-A-0 554 783, WO 95/27742 oder WO 82/02387 beschrieben.

20

Erfindungsgemäß sind Taylorreaktoren vorteilhaft.

Taylorreaktoren, die der Umwandlung von Stoffen unter den Bedingungen der Taylorströmung dienen, sind bekannt. Sie bestehen in wesentlichen aus zwei
25 koaxialen konzentrisch angeordneten Zylindern, von denen der äußere feststehend ist und der innere rotiert. Als Reaktionsraum dient das Volumen, das durch den Spalt der Zylinder gebildet wird. Mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit ω des Innenzylinders treten einer Reihe unterschiedlicher Strömungsformen auf, die durch eine dimensionslose Kennzahl, die sogenannte Taylor-Zahl Ta ,
30 charakterisiert sind. Die Taylor-Zahl ist zusätzlich zur Winkelgeschwindigkeit

des Rührers auch noch abhängig von der kinematischen Viskosität ν des Fluids im Spalt und von den geometrischen Parametern, dem äußeren Radius des Innenzylinders r_i , dem inneren Radius des Außenzylinders r_a und der Spaltbreite d , der Differenz beider Radien, gemäß der folgenden Formel:

5

$$Ta = \omega_i r_i d \nu^{-1} (d/r_i)^{1/2} \quad (I)$$

mit $d = r_a - r_i$.

Bei niedriger Winkelgeschwindigkeit bildet sich die laminare Couette-Strömung, eine einfache Scherströmung, aus. Wird die Rotationsgeschwindigkeit des Innenzylinders weiter erhöht, treten oberhalb eines kritischen Werts abwechselnd entgegengesetzt rotierende (kontrarotierende) Wirbel mit Achsen längs der Umfangsrichtung auf. Diese sogenannten Taylor-Wirbel sind rotationssymmetrisch und haben einen Durchmesser, der annähernd so groß ist wie die Spaltbreite. Zwei benachbarte Wirbel bilden ein Wirbelpaar oder eine Wirbelzelle.

Dieses Verhalten beruht darauf, daß bei der Rotation des Innenzylinders mit ruhendem Außenzylinder die Fluidpartikel nahe des Innenzylinders einer stärkeren Zentrifugalkraft ausgesetzt sind als diejenigen, die weiter vom inneren Zylinder entfernt sind. Dieser Unterschied der wirkenden Zentrifugalkräfte drängt die Fluidpartikel vom Innen- zum Außenzylinder. Der Zentrifugalkraft wirkt die Viskositätskraft entgegen, da bei der Bewegung der Fluidpartikel die Reibung überwunden werden muß. Nimmt die Rotationsgeschwindigkeit zu, dann nimmt auch die Zentrifugalkraft zu. Die Taylor-Wirbel entstehen, wenn die Zentrifugalkraft größer als die stabilisierende Viskositätskraft wird.

Bei der Taylor-Strömung mit einem geringen axialen Strom wandert jedes Wirbelpaar durch den Spalt, wobei nur ein geringer Stoffaustausch zwischen benachbarten Wirbelpaaren auftritt. Die Vermischung innerhalb solcher

Wirbelpaare ist sehr hoch, wogegen die axiale Vermischung über die Paargrenzen hinaus nur sehr gering ist. Ein Wirbelpaar kann daher als gut durchmischter Rührkessel betrachtet werden. Das Strömungssystem verhält sich somit wie ein ideales Strömungsrohr, indem die Wirbelpaare mit konstanter Verweilzeit wie
5 ideale Rührkessel durch den Spalt wandern.

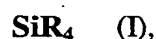
Erfindungsgemäß von Vorteil sind hierbei Taylorreaktoren mit einer äußeren Reaktorwand und einem hierin befindlichen konzentrisch oder exzentrisch angeordneten Rotor, einem Reaktorboden und einem Reaktordeckel, welche
10 zusammen das ringspaltförmige Reaktorvolumen definieren, mindestens einer Vorrichtung zur Zudosierung von Edukten sowie einer Vorrichtung für den Produktablauf, wobei die Reaktorwand und/oder der Rotor geometrisch derart gestaltet ist oder sind, daß auf im wesentlichen der gesamten Reaktorlänge im Reaktorvolumen die Bedingungen für die Taylorströmung erfüllt sind, d.h., daß
15 sich der Ringspalt in Durchflußrichtung verbreitert.

Der Anteil des Bestandteils (A) an dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem danach, was für eine Flexibilität der hieraus hergestellte erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzug aufweisen
20 soll. Der Anteil ist nach oben begrenzt; so darf er nicht so hoch gewählt werden, daß es in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff zu einer Phasentrennung kommt oder die Härte und die Kratzfestigkeit des Sol-Gel-Überzugs zu stark abnimmt.. Der Fachmann kann daher den jeweils optimalen Anteil aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche
25 bestimmen.

Der weitere wesentliche Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist der Stammlack (B). Auch er ist vorzugsweise frei von aromatischen Lösemitteln.

Er wird hergestellt durch kontrollierte Hydrolyse und Kondensation mindestens eines organisch modifizierten hydrolysierbaren Silans (B1). Erfindungsgemäß ist es von Vorteil mindestens zwei Silane (B1) zu verwenden.

- 5 Bei dem hydrolysierbaren Silan (B1) handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Formel I



- 10 worin die Reste R gleich oder verschieden sein können und aus hydrolysierbaren Gruppen, Hydroxygruppen und nicht hydrolysierbaren Gruppen ausgewählt sind.

Die nicht hydrolysierbaren Gruppen R in der allgemeinen Formel I werden vorzugsweise ausgewählt aus Alkylgruppen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylgruppen; Alkenylgruppen, 15 insbesondere mit 2 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Vinyl-, 1-Propenyl-, 2-Propenyl- und Butenylgruppen; Alkynylgruppen, insbesondere mit 2 bis 4 C-Atomen wie Acetylenyl- und Propargylgruppen; und Arylgruppen, insbesondere mit 6 bis 10 C-Atomen, wie z.B. Phenyl- und Naphthylgruppen. Als nicht hydrolysierbare 20 Gruppen R werden bevorzugt Alkylgruppen eingesetzt.

Beispiele für hydrolysierbare Gruppen R in der vorstehend genannten Formel I sind Wasserstoffatome; Alkoxygruppen, insbesondere mit 1 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, i-Propoxy, n-Butoxy-, tert.-Butoxy- und 25 sec.-Butoxygruppen; alkoxysubstituierte Alkoxygruppen, wie z.B. beta-Methoxyethoxygruppen; Acyloxygruppen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen wie z.B. Acetoxy- und Propionyloxygruppen; und Alkylcarbonylgruppen wie z.B. Acetylgruppen.

Besonders bevorzugte hydrolysierbare Gruppen R sind solche, die keinen Substituenten tragen und zu aromatenfreien Hydrolyseprodukten mit niedrigem Molekulargewicht, wie z.B. niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, n-Butanol, i-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol führen.

5

Wenigstens eine Gruppe R der Formel I muß eine hydrolysierbare Gruppe sein. Silane (B1) mit zwei, vorzugsweise vier und insbesondere drei hydrolysierbaren Gruppen R sind besonders bevorzugt.

- 10 Die nicht hydrolysierbaren Gruppen R der Silane (B1) können mindestens eine funktionelle Gruppe enthalten. Bei diesen funktionellen Gruppen kann es sich beispielsweise um Epoxidgruppen, Aminogruppen, olefinisch ungesättigte Gruppen wie Vinyl- oder (Meth)acrylgruppen, Mercaptogruppen, Isocyanatgruppen und/oder deren Umsetzungsprodukte mit weiteren reaktiven
- 15 Verbindungen handeln.

Beispiele für gut geeignete erfindungsgemäß zu verwendende hydrolysierbare Silane (B1) sind Methyltriethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Tetramethylorthosilikat, Tetraethylorthosilikat, 3-

- 20 Glycidyloxypropyltrimethoxysilan oder 3-Aminopropyltriethoxysilan.

- Die Silane (B1) können ganz oder teilweise in Form von Vorkondensaten eingesetzt werden, d.h. Verbindungen, die durch teilweise Hydrolyse der Silane (B1), entweder allein oder im Gemisch mit anderen hydrolysierbaren
- 25 Verbindungen entstanden sind.

Die Hydrolyse und Kondensation kann gegebenenfalls in Anwesenheit von organischen Monomere, von Lösemitteln, vorzugsweise aromatenfreier Lösemittel, der nachstehend beschriebenen organisch modifizierten

hydrolysierbaren Metallalkoxide (C1) sowie von Metalloxiden in Form von Nanopartikeln durchgeführt werden.

Zur Hydrolyse und Kondensation werden die Silane (B1) im gewünschten
5 Mischungsverhältnis mit Wasser vorkondensiert. Die Wassermenge wird so
zudosiert, daß lokale Überkonzentrationen vermieden werden. Dies gelingt z.B.
durch Eintragen der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von
feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z.B. Kieselgel oder Molekularsieben,
wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln, z.B. 80%igem Ethanol, oder
10 Salzhhydraten, z.B. $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Vorzugsweise erfolgt die Vorkondensation in
Gegenwart eines Hydrolyse- und Kondensationskatalysators jedoch in
Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels.

In einer weiteren Variante wird die Hydrolyse und Kondensation der
15 hydrolysierbaren Silane (B1) in der Gegenwart eines aromatenfreien organischen
Lösemittels, wie ein aliphatischer Alkohol, wie Methanol, Ethanol, Propanol,
Isopropanol oder Butanol, ein Ether wie Dimethoxyethan, ein Ester wie
Dimethylglycolacetat oder Methoxypropylacetat und/oder 2-Ethoxyethanol oder
ein Keton wie Aceton oder Methylethylketon, durchgeführt.

20

Gegebenenfalls können bei der Hydrolyse und Kondensation auch die
nachstehend beschriebenen Metallalkoxide (C1) und/oder Metalloxide als
Nanopartikel anwesend sein.

25 Diese Nanopartikel sind $< 50 \text{ nm}$. Es kann sich beispielsweise um Al_2O_3 , ZrO_2
und/oder TiO_2 handeln.

Als Hydrolyse- und Kondensationskatalysatoren eignen sich protonen- oder
hydroxylionenabspaltende Verbindungen und Amine. Spezielle Beispiele sind
30 organisch oder anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure,

Phosphorsäure, Ameisensäure oder Essigsäure sowie organische oder anorganische Basen wie Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, z.B. Natrium, Kalium- oder Calciumhydroxid, und im Reaktionsmedium lösliche Amine, z.B. niedere Alkylamine oder Alkanolamine. Hierbei sind flüchtige
5 Säuren und Basen, insbesondere Salzsäure, Essigsäure, Ammoniak oder Triethylamin besonders bevorzugt.

Die Vorkondensation wird so weit geführt, daß der resultierende Stammlack (B) noch flüssige Konsistenz hat.

10

Auch der Anteil des Bestandteils (B) an dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem danach, was für eine Kratzfestigkeit und Härte der hieraus hergestellte erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzug aufweisen soll. Der Anteil ist nach oben begrenzt; so darf er
15 nicht so hoch gewählt werden, daß es in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff zu einer Phasentrennung kommt und/oder daß die hiermit hergestellten erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge zu hart und spröde werden. Der Fachmann kann daher den jeweils optimalen Anteil aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche
20 bestimmen.

Der weitere wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist das Sol (C), welches durch Hydrolyse, Kondensation und Komplexierung mindestens eines der vorstehend beschriebenen Silane (B1) und mindestens einer
25 hydrolysierbaren Metallverbindung (C1) der allgemeinen Formel II herstellbar ist. Das Sol (C) ist vorzugsweise aromatenfrei.

In der allgemeinen Formel II steht die Variable M für Aluminium, Titan oder Zirkonium, insbesondere aber Aluminium. Dementsprechend steht der Index n für
30 3 oder 4.

In der allgemeinen Formel II hat die Variable R die gleiche Bedeutung wie vorstehend bei der allgemeinen Formel I angegeben. Erfindungsgemäß ist es hierbei von Vorteil, wenn im Falle von Aluminium mindestens zwei, insbesondere drei, und im Falle von Titan oder Zirkonium drei, insbesondere vier, hydrolysierbare Gruppen vorhanden sind.

Erfindungsgemäß sind die vorstehend beschriebenen Alkoxygruppen besonders vorteilhaft und werden deshalb bevorzugt verwendet. Ganz besonders bevorzugt werden sec.-Butyloxygruppen verwendet. Ein Beispiel für eine ganz besonders bevorzugt verwendete hydrolysierbare Metallverbindung (C1) ist demnach Aluminium-tri-sec.-butylat.

Das molare Verhältnis von Metall M zu Silizium kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem danach, welche Kratzfestigkeit in den erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzügen eingestellt werden soll. Im allgemeinen wird durch den Ersatz eines Teils des Siliziums durch insbesondere Aluminium die Kratzfestigkeit und die Härte der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge erhöht. Insbesondere liegt das molare Verhältnis M : Si bei 1 : 10 bis 1 : 1,5, vorzugsweise 1 : 6 bis 1 : 3.

Erfindungsgemäß werden Hydrolyse und Kondensation der vorstehend beschriebenen Silane (B1) und Metallverbindungen (C1) in der Gegenwart mindestens einer organischen, vorzugsweise nichtaromatischen Verbindung durchgeführt, welche Chelatliganden zu bilden vermag. Hierbei handelt es sich um organische Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche an Metallatome oder -ionen koordinieren können. Üblicherweise handelt es sich bei diesen funktionellen Gruppen um Elektronendonatoren, welche Elektronen an Metallatome oder -ionen als Elektronenakzeptoren abgeben. Erfindungsgemäß sind grundsätzlich alle organischen Verbindungen der genannten Art geeignet, solange sie nicht die Hydrolyse und Kondensation

und/oder die Vernetzung zum fertigen Sol-Gel-Überzug nachteilig beeinflussen oder gar völlig verhindern. Beispiele geeigneter organischer Verbindungen sind Verbindungen, die Carbonylgruppen in 1,3-Stellung enthalten, wie Acetylaceton oder Acetessigsäureethylester.

5

Die Hydrolyse, Kondensation und Komplexierung erfolgt im wesentlichen unter den Bedingungen, welche vorstehend für die Herstellung des Stammlacks (B) angegeben werden. Insbesondere werden hierbei die Silane (B1), Metallverbindungen (C1) und die organischen Verbindungen, welche Chelate zu
10 bilden vermögen, vorgelegt, wonach dem Gemisch, vorzugsweise bei tieferen Temperaturen, insbesondere 0 °C, Wasser und mindestens einer der vorstehend beschriebenen Kondensationskatalysatoren zugegeben werden. Die Reaktion kann in Gegenwart der vorstehend beschriebenen Lösemittel und/oder Nanopartikel durchgeführt werden. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil sie
15 in Abwesenheit dieser Komponenten durchzuführen. Da das resultierende Sol (C) sehr reaktiv ist, empfiehlt es sich, es bis zu seiner weiteren Verwendung bei Temperaturen unterhalb 0 °C aufzubewahren.

Auch der Anteil des Bestandteils (C) an dem erfindungsgemäßen
20 Beschichtungsstoff kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem danach, wie das Eigenschaftsprofil hinsichtlich der Kratzfestigkeit und Härte einerseits und der Flexibilität andererseits der hieraus hergestellte erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzug ausbalanciert werden soll. Der Anteil ist auch hier nach oben begrenzt; so darf er nicht so hoch gewählt werden, daß es in dem
25 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff zu einer Phasentrennung kommt und/oder daß die hiermit hergestellten erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge zu hart und spröde werden. Der Fachmann kann daher den jeweils optimalen Anteil aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche bestimmen.

30

Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe enthalten, jeweils bezogen auf ihre Gesamtmenge, 5 bis 40, vorzugsweise 10 bis 35 und insbesondere 15 bis 30 Gew.-% der Acrylatcopolymerisatlösung (A), 5 bis 40, vorzugsweise 10 bis 35 und insbesondere 15 bis 30 Gew.-% des Stammlacks (B) sowie 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 10 und insbesondere 3 bis 8 Gew.-% des Sols (C).

Hierbei ist es erfindungsgemäß von ganz besonderem Vorteil, wenn die Festkörpergehalte der erfindungswesentlichen Bestandteile (A), (B) und (C) derart gewählt werden, daß sie in einem Gewichtsverhältnis von (A) : (B) : (C) von

- 0,5 bis 5 : 1 bis 10 : 1
- 15 - vorzugsweise 1 bis 4 : 2 bis 8 : 1 und
- insbesondere 1,5 bis 3 : 3 bis 6 : 1

zueinander stehen.

Des weiteren kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff eine Additivlösung (D) enthalten. Sie ist vorzugsweise aromatenfrei.

Die Additivlösung (D) enthält mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung (d1), welche mindestens eine Epoxidgruppe aufweist. Ein Beispiel einer geeigneten Verbindung (d1) ist Glycidyl(meth)acrylat.

Des weiteren enthält sie als Komponente (d2) mindestens ein Silan (B1) mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe R, welche mindestens eine

Epoxidgruppe aufweist. Ein Beispiel einer geeigneten Verbindung (d2) ist 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan.

5 Nicht zuletzt enthält sie mindestens ein Addukt (d3) mindestens eines Silans (B1) mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe R, welche mindestens eine Aminogruppe aufweist, und mindestens einem cyclischen ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid. Ein Beispiel für ein geeignetes Silan (B1) ist 3-Aminopropyltriethoxysilan. Beispiele für geeignete Dicarbonsäureanhydride sind Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid.

10

In der Additivlösung sind die Komponenten (d1), (d2) und (d3) in einem Gewichtsverhältnis von (1 bis 10) : (1 bis 30) : 1, insbesondere (2 bis 6) : (10 bis 20) : 1 enthalten. Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt der Additivlösung (D) unter 80 Gew.-%, vorzugsweise unter 60 Gew.-% und insbesondere unter 50

15

Gew.-%.

20 Sofern sie mit verwendet wird, kann der Anteil der Additivlösung (D) an dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff breit variieren. Der Fachmann kann den jeweils optimalen Anteil aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche bestimmen.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann des weiteren größere Mengen an Lösemitteln, vorzugsweise aromatenfreien Lösemitteln, als Bestandteil (E) enthalten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn besonders dünne

25 erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzüge, vorzugsweise mit einer Trockenfilmschichtdicke $< 5 \mu\text{m}$ hergestellt werden sollen. Beispiele geeigneter Lösemittel (E) sind die vorstehend genannten niederen Alkohole, insbesondere Ethanol, oder Glykolether wie Ethylglykol oder Butylglykol.

Außerdem kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff übliche und bekannte Lackadditive (F) enthalten. Geeignet sind alle Lackadditive (F), welche das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge, insbesondere deren optische Eigenschaften (Appearance) und Kratzfestigkeit, nicht nachteilig
5 beeinflussen, sondern in vorteilhafter Weise variieren und verbessern.

Beispiele geeigneter Lackadditive (F) sind

- 10 - UV-Absorber;
- Radikalfänger;
- Katalysatoren für die Vernetzung;
- 15 - Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;
- 20 - Antikohermittel, bei denen der gezielte Einsatz kleinerer Mengen aromatischer Lösemittel von Nutzen sein kann;
- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische
25 Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbon-säuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfonsäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenole;

- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polurethane;
- 5 - Haftvermittler;
- Verlaufsmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- 10 - Flammenschutzmittel oder
- rheologiesteuernde Additive wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945
- 15 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische
- 20 Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate.
- 25 Weitere Beispiele geeigneter Additive (F) werden in dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff weist einen Festkörpergehalt von bis zu 80, vorzugsweise bis zu 60, besonders bevorzugt bis zu 40 und insbesondere bis zu 20 Gew.-% auf. Sollen besonders dünne erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzüge, d.h. Überzüge einer Stärke $< 5 \mu\text{m}$ hergestellt werden, empfiehlt es
5 sich, einen Festkörpergehalt von weniger als 20 Gew.-% zu wählen.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen seiner wesentlichen Bestandteile (A), (B) und (C) sowie
10 gegebenenfalls (D), (E) und/oder (F) in üblichen und bekannten Mischaggregaten wie Dissolvieren. Die Bestandteile können hierbei in beliebiger Weise miteinander vermischt werden. Beispielsweise können sie auf einmal in das Mischaggregat eingefüllt und miteinander vermischt werden. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, das Sol (C) vorzulegen, um dann die übrigen Bestandteile nacheinander
15 einzelnen zuzugeben. Hierbei hat es sich bewährt, den Stammlack (B) vor der Acrylatcopolymerisationslösung (A) zuzusetzen. Wird ein Lösemittel (E) verwendet, wird es vorteilhafterweise nach der Zugabe des Stammlacks (B) und vor der Zugabe des Bestandteils (A) und ggf. (D) zugesetzt. Werden Lackadditive (F) verwendet, werden sie vorteilhafterweise nach der Zugabe des Stammlacks (B)
20 und vor der Zugabe des Bestandteils (A) hinzugegeben. Werden Lösemittel (E) und Lackadditive (F) verwendet, werden die Lackadditive (F) vor der Zugabe der Lösemittel (E) zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind hervorragend für die
25 Herstellung der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge, insbesondere Sol-Gel-Klarlacke, geeignet.

Erfindungsgemäß kann mit ihnen jedes denkbare Substrat beschichtet werden. Beispielhaft seien Substrate aus Metall, Kunststoff, Glas, Holz oder Keramik
30 genannt. Diese Substrate können mit einer Grundierung versehen sein. Im Falle

von Kunststoff kann es sich um eine sogenannte Hydro-Grundierung handeln. Im Falle von Metall kann das Substrat auch einer Oberflächenbehandlung, beispielsweise einer Galvanisierung oder einer Phosphatierung oder Eloxierung, unterzogen worden sein. Des weiteren kann auf dem Metallsubstrat ein
5 Elektrotauchlack und ein Füller als Grundierung vorhanden sein.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern es können die üblichen Applikationsmethoden wie Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder
10 Walzen angewandt werden.

Nach ihrer Applikation werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe gehärtet, wodurch die erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge resultieren. Vor der Härtung kann gegebenenfalls noch eine Vortrocknung erfolgen. Auch hierfür
15 können die üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen wie Umluftöfen angewandt werden. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe mit mittlerer IR-Strahlung zu härten. Hierdurch wird es möglich, nur Teile von Substraten oder ein- oder mehrschichtigen Lackierungen an beschädigten oder an besonders exponierten
20 Stellen gezielt zu beschichten und kratzfest auszurüsten, ohne daß dabei die übrigen Teile durch thermische Belastung in Mitleidenschaft gezogen werden. Dies macht die Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe in der Autoreparaturlackierung möglich. Da hierbei außerdem die Menge des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs auf ein Minimum beschränkt werden
25 kann, ist seine Verwendung auch besonders wirtschaftlich.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können direkt auf die Substrate appliziert werden, um hierauf nach dem Aushärten einen kratzfesten erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzug zu bilden. In dieser Weise können
30 Substrate, wie sie üblicherweise für die Herstellung von Fahrzeugen, von

sonstigen Bauteilen und Gerätschaften, wie Radiatoren oder Container, oder von Möbeln kratzfest ausgerüstet werden.

Die besonderen Vorteile der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe treten indes
5 besonders offen zutage, wenn sie für die Beschichtung von einschichtigen oder
mehrschichtigen Lackierungen mit den erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge
verwendet werden. Hierbei erweist es sich als besonders vorteilhaft, daß die
einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen vollständig ausgehärtet sein
können.

10

Demgemäß eignen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe für die
Beschichtung einschichtiger oder mehrschichtiger Lackierungen, wie sie auf den
Gebieten der Automobilerstlackierung, der Autoreparaturlackierung, der
industriellen Lackierung, inklusive Container Coatings, der Kunststofflackierung
15 und der Möbellackierung üblich und bekannt sind.

Beispiele einschichtiger Lackierungen dieser Art sind die von der
Automobilerstlackierung her bekannten Uni-Decklacke, welche Bindemittel,
Vernetzungsmittel und effekt- und/oder farbgebende Pigmente enthalten.

20

Beispiele für mehrschichtige Lackierungen sind die Lackierungen, welche einen
effekt-und/oder farbgebenden Basislack, insbesondere einen Wasserbasislack,
und einen Klarlack enthalten und im Rahmen der Automobilerstlackierung nach
dem Naß-in-naß-Verfahren, wie es beispielsweise in den Patentschriften
25 US-A-3,639,147, DE-A-3 33 072, DE-A-38 14 853, GB-A-2 012 191,
US-A-3,953,644, EP-A-0 260 447, DE-A-39 03 804, EP-A-0 320 552,
DE-A-36 28 124, US-A-4,719,132, EP-A-0 297 576, EP-A-0 069 936, EP-A-0
089 497, EP-A-0 195 931, EP-A-0 228 003, EP-A-0 038 127 und
DE-A-28 18 100 beschrieben wird, oder im Rahmen der Autoreparaturlackierung
30 erzeugt werden. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind insbesondere

für Beschichtung von mehrschichtigen Lackierungen dieser Art besonders hervorragend geeignet.

Beispiele geeigneter Wasserbasislacke sowie der entsprechenden mehrschichtigen Lackierungen sind aus den Patentschriften EP-A-0 089 497, EP-A-0 256 540, EP-A-0 260 447, EP-A-0 297 576, WO 96/12747, EP-A-0 523 610, EP-A-0 228 003, EP-A-0 397 806, EP-A-0 574 417, EP-A-0 531 510, EP-A-0 581 211, EP-A-0 708 788, EP-A-0 593 454, DE-A-43 28 092, EP-A-0 299 148, EP-A-0 394 737, EP-A-0 590 484, EP-A-0 234 362, EP-A-0 234 361, EP-A-0 543 817, WO 95/14721, EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 649 865, EP-A-0 536 712, EP-A-0 596 460, EP-A-0 596 461, EP-A-0 584 818, EP-A-0 669 356, EP-A-0 634 431, EP-A-0 678 536, EP-A-0 354 261, EP-A-0 424 705, WO 97/49745, WO 97/49747 oder EP-A-0 401 565 bekannt.

Beispiele geeigneter Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke sind beispielsweise aus den Patentschriften DE-A-42 04 518, US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071, EP-A-0 594 142, EP-A-0 604 992, WO 94/22969, EP-A-0 596 460 oder WO 92/22615 bekannt.

Einkomponenten(1K)-Klarlacke enthalten bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Vernetzungsmittel wie blockierte Polyisocyanate, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine und/oder Aminoplastharze. In einer weiteren Variante enthalten sie als Bindemittel Polymere mit seitenständigen Carbamat- und/oder Allophanatgruppen und gegebenenfalls carbamat- und/oder allophanatmodifizierten Aminoplastharzen als Vernetzungsmittel.

Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Polyisocyanate als Vernetzungsmittel, welche bis zu ihrer Verwendung getrennt gelagert werden.

5

Beispiele geeigneter Pulverklarlacke sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-A-42 22 194 oder der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, „Pulverlacke“, 1990 bekannt.

- 10 Pulverklarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen epoxidgruppenhaltige Bindemittel und Polycarbonsäuren als Vernetzungsmittel.

Beispiele geeigneter Pulverslurry-Klarlacke sind beispielsweise aus der US-Patentschrift US-A-4,268,542 und den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195
15 18 392.4 und DE-A-196 13 547 bekannt oder werden in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A-198 14 471.7 beschrieben.

Pulverslurry-Klarlacke enthalten bekanntermaßen Pulverklarlacke in einem wäßrigen Medium dispergiert.

20

UV-härtbare Klarlacke gehen beispielsweise aus den Patentschriften EP-A-0 540 884, EP-A- 0 568 967 oder US-A-4,675,234 hervor.

Sie enthalten bekanntermaßen mit aktinischem Licht und/oder
25 Elektronenstrahlung härtbare niedermolekulare, oligomere und/oder polymere Verbindungen, vorzugsweise strahlenhärtbare Bindemittel, insbesondere auf Basis ethylenisch ungesättigter Präpolymerer und/oder ethylenisch ungesättigter Oligomerer, gegebenenfalls einen oder mehrere Reaktivverdünner sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Photoinitiatoren. Beispiele geeigneter
30 strahlenhärtbarer Bindemittel sind (meth)acrylfunktionelle

(Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate. Bevorzugt werden Bindemittel eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind.

5

Es können indes auch mehrschichtige Klarlackschichten angewandt werden wie etwa eine Klarlackschicht auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen Bindemitteln und blockierten Polyisocyanaten und Aminoplasten als Vernetzungsmittel, die der Wasserbasislackschicht unmittelbar aufliegt und über
10 der sich eine weitere Klarlackschicht auf der Basis von carbamat- und/oder allophanatgruppenhaltigen Bindemitteln und Aminoplasten als Vernetzungsmittel befindet.

In erfindungsgemäßer Verfahrensweise werden die ein- oder mehrschichtigen
15 Lackierungen, insbesondere die Klarlacke, vor der Applikation des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ausgehärtet. Dies stellt einen weiteren besonderen Vorteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs und des Verfahrens dar, weil die üblicherweise im Betrieb angewandten Lackiervorfahren- und -vorrichtungen nicht abgewandelt werden müssen; nach der Durchführung
20 eines üblichen und bekannten Verfahrens muß - im wesentlichen unabhängig hiervon - lediglich ein weiterer Lackierschritt ausgeführt werden.

Hierbei erweist es sich als weiterer besonderer Vorteil, daß im wesentlichen alle üblicherweise verwendeten Klarlackschichten mit dem erfindungsgemäßen
25 Beschichtungsstoff beschichtet werden können.

Die erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge, welche aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen vorzugsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, zeichnen sich durch eine hervorragende Kratzfestigkeit bei
30 sehr guter Haftung, auch nach der Belastung mit Schwitzwasser, aus. Auch die

Appearance ist sehr gut. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich daher insbesondere für die Lackierung von Fahrzeugkarosserien, insbesondere von Automobilkarosserien, mit Mehrschichtlackierungen, die industrielle Lackierung, inklusive Container Coatings, die Kunststofflackierung und die Möbellackierung.

5

Beispiele

Herstellbeispiel

10 Die Herstellung des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Klarlacks

1. Die Herstellung eines Stammlacks

In einem geeigneten Reaktionsgefäß wurden unter Stickstoff 30 Teile
15 vollentsalztes Wasser, 40 Teile Ethylglykol, 5 Teile Essigsäure (100 %ig), 66,5
Teile Methyltriethoxysilan und 4,7 Teile 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan
vorgelegt und unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Nach weiteren 3 Stunden bei 60 °C
wurde die Reaktionsmischung unter Rühren auf 90 °C erhitzt und während 2
Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurden 70 Teile der
20 Reaktionsmischung azeotrop bei 85 °C abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf
Zimmertemperatur wurden der Reaktionsmischung 5 Teile Methoxypropylacetat
und 0,1 Teile BYK® 301 (Verlaufsmittel der Firma BYK) zugesetzt. Es
resultierte der Stammlack 1 mit einem theoretischen Festkörpergehalt von 37
Gew.-% und einem experimentell ermittelten Festkörpergehalt von 45 Gew.-% (1
25 Stunde/130 °C).

2. Die Herstellung eines Acrylatcopolymerisats zur Modifikation des Sol-Gel-Klarlacks

In einem geeigneten Rührkessel mit Rückflußkühler und Rühren wurden 39 Teile Ethoxyethylpropionat vorgelegt und auf 130 °C erhitzt. In einem ersten Monomerzulaufgefäß wurden 9,598 Teile Butylmethacrylat, 7,708 Teile Methylmethacrylat, 8,003 Teile Styrol, 4,253 Teile Methacrylester 13.0 (Methacrylsäureester mit einem langen Alkylrest im Esterteil) und 9,096 Teile 5 Hydroxyethylacrylat vorgemischt. In einem zweiten Monomerzulaufgefäß wurden 3,810 Teile Hydroxyethylacrylat, 1,831 Teile Acrylsäure und 0,916 Teile Ethoxyethylpropionat vorgelegt. In einen Initiatorzulaufgefäß wurden 3,692 Teile Peroxid TBPEH (tert.-Butylperethylhexanoat) und 6,025 Teile 10 Ethoxyethylpropionat vorgelegt. Der Inhalt des ersten Monomerzulaufgefäßes wurde während vier Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Nach zwei Stunden und 30 Minuten nach dem Beginn des ersten Monomerzulaufs wurde mit dem zweiten Monomerzulauf begonnen. Zu diesem Zweck wurde der Inhalt des zweiten Monomerzulaufgefäßes während einer Stunde und 30 Minuten 15 gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Der Inhalt des Initiatorzulaufgefäßes wurde während vier Stunden und 30 Minuten gleichmäßig in den Reaktor dosiert, wobei mit dem Initiatorzulauf fünf Minuten vor dem ersten Monomerzulauf begonnen wurde. Nach dem Zuläufen wurde die resultierende Reaktionsmischung während zwei Stunden bei 130 °C polymerisiert bis ein Originalviskosität von 2,2 dPas, 20 ein Festkörpergehalt von 50 Gew.-% (15 Minuten/180 °C) und eine Säurezahlen von 30 mg KOH/g erreicht waren. Hiernach wurde das Ethoxyethylpropionat im Vakuum bei 100 °C abdestilliert, bis ein Festkörpergehalt von 81 Gew.-% erreicht war. Die resultierende Reaktionsmischung wurde auf 80 °C abgekühlt und mit Butylglykol und Ethoxyethylpropionat (Gewichtsverhältnis 5 : 1) auf 25 einen Festkörpergehalt von 75 Gew.-% eingestellt.

Für die Herstellung des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Klarlacks wurde die Lösung des Acrylatcopolymerisats mit Butylglykol auf einen Festkörpergehalt von 20 Gew.-% eingestellt, und es resultierte die Lösung zur organischen Modifikation 2.

3. Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden Sols

In einem geeigneten Reaktionsgefäß wurde eine Mischung aus 138,6 Teilen Aluminium-tri-sec-butylat, 178,3 Teilen Methyltriethoxysilan, 401,78 Teilen 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan und 82,6 Teilen Acetessigsäureethylester bei 0 °C vorgelegt. 198,72 Teile 0,1 N Salzsäure wurden bei 0 °C zur Vorlage zudosiert. Nach der Zugabe wurde die resultierende Reaktionsmischung während 24 Stunden bei Raumtemperatur gealtert. Bei 100 % Umsatz lagen der theoretische Festkörpergehalt bei 37,88 Gew.-% und der theoretische Lösemittelgehalt bei 53,11 Gew.-%. Der experimentell ermittelte Festkörpergehalt betrug 44,6 Gew.-% (15 Minuten/180 °C). Der pH-Wert der Ormocerenlösung war 3,1. Die Viskosität (original) lag bei einem Schergefälle $D = 103 \text{ s}^{-1}$ bei 20 mPas. Bis zu ihrer Verwendung zur Herstellung des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Klarlacks wurde das Sol bei -18 °C gelagert.

4. Die Herstellung des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Klarlacks

Der Sol-Gel-Klarlack 4 wurde erhalten, indem man 9,81 Teile des Sols 3 vorlegte und hierzu nacheinander 35,8 Teile des Stammlacks 1 (45 Gew.-%ig in Ethylglykol), 0,2 Teile BYK® 301, 65 Teile Ethanol und 40 Teile der Lösung zur organischen Modifikation 2 unter Rühren hinzugab und die Bestandteile miteinander vermischte. Es resultierte der erfindungsgemäße Sol-Gel-Klarlack 4 mit einem Festkörpergehalt von 19 Gew.-%.

25 Beispiel

1. Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzugs auf einer mehrschichtigen Lackierung

Auf mit einem handelsüblichen Elektrotauchlack kathodisch beschichteten
Stahltafeln (Elektrotauchlackierung mit einer Schichtdicke von 18 - 22 μm) wur-
den mit einer Becherpistole zunächst ein handelsüblicher Füller von BASF
Coatings AG appliziert und eingebrannt. Es resultierte eine Füllerschicht mit
5 einer Schichtdicke von 35 bis 40 μm . Anschließend wurde auf den Füller in
gleicher Weise ein handelsüblicher schwarzer Unibasislack der Firma BASF
Coatings AG appliziert und während 10 min bei 80 °C vorgetrocknet. Nach dem
Kühlen der Tafeln wurde eine Schicht aus einem handelsüblichen
Zweikomponenten(2K)-Klarlack (FF98-0015 der Firma BASF Coatings AG)
10 aufgetragen und während 10 min bei 50 °C vorgetrocknet und anschließend
während 45 min bei 140 °C zusammen mit dem Basislack vernetzt. Es
resultierten eine Basislacksschicht einer Stärke von 15 μm und eine
Klarlacksschicht einer Stärke von 44 μm . Der schwarze Unibasislack wurde
gewählt, weil man an den entsprechenden Prüftafeln die Bildung von Kratzern am
15 besten beobachten kann.

Nach dem Abkühlen wurde der erfindungsgemäße Sol-Gel-Klarlack 4 gemäß dem
Herstellbeispiel appliziert, so daß nach dem Aushärten mit mittlerer IR-Strahlung
(Abstand des Strahlers von der Oberfläche 18 cm; Strahler: Modul
20 Infrarotstrahler MMS 2000 der Firma Haraeus) der erfindungsgemäße Sol-Gel-
Überzug einer Stärke von 4,5 μm resultierte.

2. Die Prüfung der Eigenschaften des erfindungsgemäßen Sol-Gel- Überzugs

25

2.1 Haftung des Sol-Gel-Überzugs

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die mechanisch-technologischen Tests
und die hierbei erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 1:**Haftfestigkeit des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzugs**

5

Testmethoden	Beispiel
--------------	----------

10

Kratzprobe nach DBL 7399 [Note 0 bis 5]	0
---	---

Kratzprobe nach 240 Stunden Schwitzwasser-Konstantklima (SKK) [Note 0 bis 5]	0
--	---

15

Gitterschnitt nach DIN 53151 (2 mm) [Note 0 bis 5]	0
--	---

Gitterschnitt nach 240 Stunden SKK und 24 Stunden Regeneration	0
--	---

20

[Note 0 bis 5]: 0 = bester Wert; 5 = schlechtester Wert

Obwohl der Klarlack vor seiner Überschichtung mit dem Sol-Gel-Überzug vollständig eingebrannt worden war, erfolgte keine Enthftung des Sol-Gel-Überzugs.

2.2 Die Kratzfestigkeit des Sol-Gel-Überzugs nach dem Bürstentest

Für diesen Test wurden die Prüftafeln nach Applikation der Lacke mindestens 2 Wochen bei Raumtemperatur gelagert, bevor die Prüfung durchgeführt wurde.

- 5 Die Kratzfestigkeit des Sol-Gel-Überzugs auf den Prüftafeln wurde mit Hilfe des in Fig. 2 auf Seite 28 des Artikels von P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seiten 27 - 37, beschriebenen BASF-Bürstentests, der allerdings bezüglich des verwendeten Gewichts (2000 g statt der dort genannten 280 g) abgewandelt wurde, folgendermaßen beurteilt:

10

Bei dem Test wurde die Lackoberfläche mit einem Siebgewebe, welches mit einer Masse belastet wurde, geschädigt. Das Siebgewebe und die Lackoberfläche wurden mit einer Waschmittel-Lösung reichlich benetzt. Die Prüftafel wurde mittels eines Motorantriebs in Hubbewegungen unter dem Siebgewebe vor- und

- 15 zurückgeschoben.

Der Prüfkörper war mit Nylon-Siebgewebe (Nr. 11, 31 µm Maschenweite, Tg 50 °C) bespanntes Radiergummi (4,5 x 2,0 cm, breite Seite senkrecht zur Kratzrichtung). Das Auflagegewicht beträgt 2000 g.

20

- Vor jeder Prüfung wurde das Siebgewebe erneuert, dabei war die Laufrichtung der Gewebemaschen parallel zur Kratzrichtung. Mit einer Pipette wurde ca. 1 ml einer frisch aufgerührten 0,25%igen Persil-Lösung vor dem Radiergummi aufgebracht. Die Umdrehungszahl des Motors wurde so eingestellt, daß in einer
- 25 Zeit von 80 s 80 Doppelhübe ausgeführt wurden. Nach der Prüfung wurde die verbleibende Waschflüssigkeit mit kaltem Leitungswasser abgespült und die Prüftafel mit Druckluft trockengeblasen.

- Hierbei zeigte es sich, daß die erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge überhaupt
- 30 nicht zerkratzt waren.

2.3 Die Gleitfähigkeit (Slip) des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzugs

Der Oberflächen-Slip wurde mit Hilfe des Slipmeßgeräts MOD 9505AE -
5 SERIAL 7035-0689-2 der Firma ALTEK, P.O. Box 1128, Torrington,
Connecticut 06790, USA, gemessen. Hierbei wurde mit einer konstanten Kraft
ein mit drei Halbkugeln versehenes Gewicht über die Oberfläche der Prüftafeln
gezogen. Der hierbei auftretende Reibungswiderstand wurde mit Hilfe eines x/y-
Plotters als dimensionslose Größe graphisch dargestellt. Die Höhe des hierbei
10 resultierenden Peaks ist ein relatives Maß für die Gleitfähigkeit der betreffenden
Oberfläche: je geringer die Höhe, desto gleitfähiger die Oberfläche.

Bei diesem Test wies der Sol-Gel-Überzug eine relative Peakhöhe von 0,06 auf.
Zum Vergleich wies der für die Herstellung der mehrschichtigen Lackierung
15 verwendete handelsübliche Zweikomponenten(2K)-Klarlack (FF98-0015 der
Firma BASF Coatings AG) eine relative Peakhöhe von 0,05 auf.

2.4 Chemikalienbeständigkeit

20 2.4.1 Chemikalienbeständigkeit nach dem MB-Gradientenofen-Test

Bei dem dem Fachmann gutbekannten MB-Gradientenofen-Test wurden die
Prüftafeln des Beispiels definiert der Schädigung durch Schwefelsäure, Wasser,
Pankreatin und Baumharz ausgesetzt. Hierzu wurden die Probesubstanzen im
25 Abstand von je einer Segmentbreite (Einstellung des Gradienten auf 30 - 75°C
[1°C pro Heizsegment]) aufgetragen. Nach einer Lagerung von 72 Stunden im
Normklima 23°C wurden die Prüftafeln auf einem Gradientenofen (z.B. Typ:
2615 Fa. BYK-Gardner) während 30 min belastet.
Ermittelt wurde die Temperatur, bei der die erste sichtbare Veränderung auftrat.

Die Versuchsergebnisse finden sich in der Tabelle 2.

Tabelle 2: Chemikalienbeständigkeit nach dem MB-Gradientenofen-Test

	Prüfsubstanz	Beispiel
		1. Markierung bei °C
5	<hr/>	
	Schwefelsäure 1%-ig	54
	Wasser dest.	> 75
10	Pankreatin	48
	Baumharz	> 75
15	<hr/>	

Die Ergebnisse des MB-Gradientenofen-Tests untermauern die hohe Chemikalienbeständigkeit des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzugs.

20 2.4.2 Beständigkeit gegenüber Spülmaschinen-Reiniger

Für diesen Test wurde ein Spülmaschinen-Reiniger mit einem pH-Wert von 10,8 verwendet. Die Prüftafeln wurden mit den aus der Tabelle 3 ersichtlichen Mengen an Reiniger in den angegebenen Konzentrationen während 30 Minuten bei 23 °C
25 (Klimaraum) oder 30 °C (Umluftofen) belastet. Die resultierende Schädigung wurde jeweils wie folgt benotet:

Note Bedeutung

30 0 keine Schädigung

- 1 leichte Verfärbung
- 2 Verfärbung
- 3 Randmarkierung

5 Die Tabelle 3 gibt einen Überblick über die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 3: Beständigkeit des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzugs gegenüber Spülmaschinen-Reiniger

10	Menge an Reiniger	Temperatur	Konzentration	
	(ml)	(°C)	1%	5%
	0,025	23	0	0
15	0,8025	30	1	1
	0,05	30	0	0
	0,075	30	0	0
20	0,1	30	0	0
	0,125	30	0	0
25	<hr/>			

Die Werte der Tabelle 3 untermauern die hohe Chemikalienstabilität des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzugs.

30 2.5 Steinschlagtest

Der der Fachwelt bekannte Steinschlagtest unter Multi-Stoßbelastung (2x500 Gramm/2 bar) der Firma AUDI AG lieferte einen Kennwert von 3 und einen Rostgrad von 2. Demnach erwies sich der erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzug
5 zusammen mit der mehrschichtigen Lackierung als ausreichend stabil gegenüber Steinschlag.

2.6 Erichsentiefung

10 Die Erichsentiefung nach DIN EN ISO 1520: 1995-04 lag bei 0,9 mm.

2.7 Appearance

2.7.1 Welligkeit

15

Die Welligkeit des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzugs wurde mit Hilfe der Wavescan-Methode gemessen. Zu diesem Zweck wurde ein Laserstrahl unter einem Winkel von 60° auf die Oberfläche gerichtet, und es wurde auf einer Meßstecke von 10 cm die Schwankungen des reflektierten Lichts mit Hilfe eines
20 Meßgeräts registriert.

Im sogenannten long wave-Bereich (0,6 bis 10 mm; Beobachtungabstand: 2,5 m) wurde ein Wert von 8,0 ermittelt. Somit waren keine Orangenhautstrukturen oder andere Störungen in der Lackierung vorhanden.

25

Im sogenannten short wave-Bereich (0,1 bis 0,6 mm; Beobachtungsabstand: 45 cm) wurde ein Wert von 27,9 ermittelt. Somit waren, wenn überhaupt, nur wenige Feinstrukturen in dieser Größenordnung in der Oberfläche vorhanden.

30 2.7.2 Glanz und Haze

Glanz und Haze wurden reflektometrisch unter einem Winkel von 20° mit einem Reflektometer der Firma BYK gemessen. Der erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzug wies einen Glanz von 75 und einen Haze von 23 auf und entsprach

5 damit auch in dieser Hinsicht den Anforderungen der Praxis.

Patentansprüche

1. Sol-Gel-Beschichtungsstoff, enthaltend

5 (A) eine Acrylatcopolymerisationslösung, enthaltend mindestens ein Acrylatcopolymerisat (A1), herstellbar durch Copolymerisation von mindestens den folgenden Monomeren:

10 a1) mindestens ein im wesentlichen säuregruppenfreier (Meth)acrylsäureester,

a2) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen säuregruppenfrei ist, und

15 a3) mindestens ein mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragendes ethylenisch ungesättigtes Monomer;

20 (B) einen Stammlack, herstellbar durch Hydrolyse und Kondensation mindestens eines hydrolysierbaren Silans (B1) der allgemeinen Formel I



25

worin die Variable R die folgende Bedeutung hat:

R = hydrolysierbare Gruppen, Hydroxygruppen und nicht hydrolysierbare Gruppen, mit der Maßgabe, daß mindestens eine, vorzugsweise mindestens

30

zwei, hydrolysierbare Gruppe(n) vorhanden ist
oder sind;

und

5

- (C) ein Sol, herstellbar durch Hydrolyse, Kondensation und
Komplexierung mindestens eines hydrolysierbaren Silans (B1) der
allgemeinen Formel I und mindestens einer hydrolysierbaren
Metallverbindung (C1) der allgemeinen Formel II

10

MR_n (II),

worin die Variablen und der Index die folgende Bedeutung haben:

15

M = Aluminium, Titan oder Zirkonium,

20

R = hydrolysierbare Gruppen, Hydroxygruppen und
nicht hydrolysierbare Gruppen, mit der Maßgabe,
daß mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei,
hydrolysierbare Gruppe(n) vorhanden ist oder sind,
und

n = 3 oder 4.

25 2. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß er aromatenfrei ist.

3. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß er, jeweils bezogen auf seine Gesamtmenge, 5 bis 40,
30 vorzugsweise 10 bis 35 und insbesondere 15 bis 30 Gew.-% der

Acrylatcopolymerisatlösung (A), 5 bis 40, vorzugsweise 10 bis 35 und insbesondere 15 bis 30 Gew.-% des Stammlacks (B) sowie 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 10 und insbesondere 3 bis 8 Gew.-% des Sols (C) enthält.

5

4. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Festkörpergehalte der Bestandteile (A), (B) und (C) in einem Gewichtsverhältnis von (A) : (B) : (C) von

10

- 0,5 bis 5 : 1 bis 10 : 1
- vorzugsweise 1 bis 4 : 2 bis 8 : 1 und
- insbesondere 1,5 bis 3 : 3 bis 6 : 1

15

zueinander stehen.

5. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß

20

- die nicht hydrolysierbaren Gruppen R Alkylgruppen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen; Alkenylgruppen, insbesondere mit 2 bis 4 C-Atomen; Alkinygruppen, insbesondere mit 2 bis 4 C-Atomen; und/oder Arylgruppen, insbesondere mit 6 bis 10 C-Atomen; und

25

- die hydrolysierbaren Gruppen R Wasserstoffatome, Alkoxygruppen, insbesondere mit 1 bis 20 C-Atomen; alkoxysubstituierte Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-Atomen;

Acyloxygruppen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen;
Alkylcarbonylgruppen, insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen; sind.

6. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach Anspruch 5, dadurch
5 gekennzeichnet, daß

- die hydrolysierbaren Gruppen R Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, i-Propoxy, n-Butoxy-, sec-Butoxy-, beta-Methoxy-ethoxy-, Acetoxy-, Propionyloxy und/oder Acetylgruppen und die

10

- die nicht hydrolysierbaren Gruppen R Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- Vinyl-, 1-Propenyl-, 2-Propenyl-, Butenyl-, Acetylenyl-, Propargyl-, Phenyl- und/oder Naphthylgruppen sind.

15 7. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht hydrolysierbaren Gruppen R mindestens eine funktionelle Gruppe, insbesondere mindestens eine Epoxidgruppe, Aminogruppe, olefinisch ungesättigte Gruppe, Mercaptogruppe, und/oder Isocyanatgruppe und/oder deren Um-

20

setzungsprodukte mit weiteren reaktiven Verbindungen, enthalten.

8. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Komplexierung organische Verbindungen verwendet werden, welche Chelatliganden bilden.

25

9. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um einen Sol-Gel-Klarlack handelt.

10. Die Verwendung des Sol-Gel-Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung kratzfester Sol-Gel-Überzüge, insbesondere für einschichtige oder mehrschichtige Lackierungen.
- 5 11. Die Verwendung des Sol-Gel-Beschichtungsstoffs nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ausgehärtete einschichtige oder mehrschichtige Lackierungen handelt.
- 10 12. Die Verwendung des Sol-Gel-Beschichtungsstoffs nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Lackierungen um Fahrzeugerstlackierungen, Fahrzeugreparaturalackierungen, industrielle Lackierungen, inklusive Container Coatings, Kunststofflackierungen und Möbellackierungen handelt.
- 15 13. Verfahren zur Herstellung kratzfester Sol-Gel-Überzüge auf einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen durch
- (i) Applikation einer einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierung auf einem gegebenenfalls grundierten Substrat,
- 20 (ii) Applikation eines Sol-Gel-Beschichtungsstoffs auf der einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierung und
- (iii) Aushärten des Sol-Gel-Beschichtungsstoffs,
- 25 dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei einen Sol-Gel-Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 verwendet.

14. Das Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man den applizierten Sol-Gel-Beschichtungsstoff durch Bestrahlen mit mittlerer IR-Strahlung aushärtet.
- 5 15. Das Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die einschichtige oder mehrschichtige Lackierung vollständig ausgehärtet ist.
- 10 16. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Lackierungen um Automobilerstlackierungen, Autoreparaturlackierungen, industrielle Lackierungen, inklusive Container Coatings, Kunststofflackierungen und Möbellackierungen handelt.
- 15 17. Sol-Gel-Überzüge, herstellbar aus einem Sol-Gel-Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 und/oder nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 bis 16.
- 20 18. Substrate, enthaltend mindestens einen Sol-Gel-Überzug gemäß Anspruch 18.